

## 方鉛鉱浮選における亜硫酸およびクロム酸イオンの 抑制作用に関する電気化学的研究

著者	佐々木 弘
号	233
発行年	1974
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/11182">http://hdl.handle.net/10097/11182</a>

氏 名	佐々木 弘
学 位 授 与	工 学 博 士
学 位 授 与 年 月 日	昭 和 5 0 年 2 月 5 日
学 位 授 与 の 根 拠 法 規	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項
最 終 学 歴	昭 和 3 6 年 3 月 東北大学工学部鉱山工学科卒業
学 位 論 文 題 目	方鉛鉱浮選における亜硫酸およびクロム酸イオンの 抑制作用に関する電気化学的研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 臼井進之助    東北大学教授 下飯坂潤三 東北大学教授 南部 松夫    東北大学教授 下平 三郎 東北大学教授 外島 忍

## 論 文 内 容 要 旨

### 第 1 章 緒 論

我国の鉱物資源は量的には国内需要を満し得ず、その大部分は国外に依存しているが、秋田県を中心とする黒鉱等の複雑硫化鉱は銅、鉛、亜鉛、硫化鉄、金および銀などの有価金属を比較的多く含有しており、重要な資源となっている。複雑硫化鉱の選鉱には亜硫酸法と称する方法によって処理されている場合が多いが、その場合、鉛（方鉛鉱， $PbS$ ）の実収率の低下することが問題になっておりその原因については未解決である。このようなことから、方鉛鉱に対する亜硫酸イオンあるいは亜硫酸塩など抑制剤の作用機構を解明することは、複雑硫化鉱の完全分離を期するためにも極めて重要である。

方鉛鉱に対する亜硫酸イオンの作用に関する研究としては、浮選試験あるいは吸着量測定結果より論じた例があるが、方鉛鉱が水溶液に接した状態における方鉛鉱表面上の皮膜の生成機構や

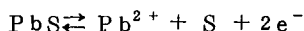
性質に関しては未だ不明の点が残されている。そこで本研究において著者は、電気化学的方法および反射電子線回折を用い、方鉛鉱浮選における亜硫酸イオンならびにクロム酸イオンの作用機構を解明し、優先浮選の基礎理論と実操業の発展に資することを意図しておこなった。

本論文は全 7 章より構成されている。

## 第 2 章 方鉛鉱の電気化学的性質

本章においては、電気化学的性質の基礎をなす方鉛鉱電極の電極電位、電位決定反応、分極特性などについて検討をおこなった。

方鉛鉱電極の電位決定イオン  $\text{Pb}^{2+}$  イオン及び  $\text{S}^{2-}$  イオンであり、電位決定反応は



であることを明らかにした。また方鉛鉱電極は  $[\text{S}] / [\text{S}^{2-}]$  のような酸化還元対に対応した電位を示し、これが平滑白金電極に比べ可逆性において良好であることを見出した。また  $\text{Pb}^{2+}$  イオンを含む溶液中で方鉛鉱を陽分極すると、過電圧の小さな領域で明瞭な Tafel 線が得られ、方鉛鉱は金属電極と類似した性質のあることが明らかになった。また  $\text{SO}_4^{2-}$  イオンを含む溶液中で方鉛鉱電極を陽分極すると、金属の不動態生成に類似した分極挙動を示し、電極表面には硫酸鉛の多結晶性皮膜が生成することが確かめられた。

かかる方鉛鉱電極の電気化学的検討により、第 3 章以下の電気化学的研究の上に重要な基礎資料を得た。

## 第 3 章 方鉛鉱浮選における捕収剤イオンの作用に関する電気化学的研究

本章においては、方鉛鉱に対する捕収剤（エチルザンセートカリウム、 $\text{KEX}$ ）の作用について検討をおこなった。

ザンセートイオン（ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCS}^-$ ）を含む溶液中における方鉛鉱電極電位はザンセートイオン濃度に依存するが、それは  $\text{Pb}^{2+}$  イオン濃度がザンセート濃度によって規制されたためであると結論した。またザンセートイオン濃度に対する Nernst の式は、 $\text{Pb}$  あるいは  $\text{Pb}/\text{PbS}$  電極についても成立する。次いでザンセートを含む溶液中で陽分極をおこない、方鉛鉱表面に生成する捕収剤皮膜について検討を加えたが、この皮膜は方鉛鉱表面に安定に固定されず、脱着され易い性質のあることが明らかになった。またここで生ずる皮膜は非晶質であることも確認された。また陽分極あるいは陰分極下における気泡の接触角測定をおこない、方鉛鉱表面に生成したザンセート鉛皮膜は、吸着ザンセートに比較して方鉛鉱表面をより疎水化する性質を示さないことが明らかになった。

## 第4章 方鉛鉱浮選における亜硫酸イオンの抑制作用に関する電気化学的研究

本章においては、方鉛鉱に対する亜硫酸イオンの抑制作用について検討をおこなった。

亜硫酸イオンを含む溶液中で方鉛鉱を陽分極すると、亜硫酸鉛の結晶性皮膜が確認された。

Frank の理論を適用して皮膜の性質を検討したが、研摩方鉛鉱表面に生成された皮膜の導電率は  $10^{-9} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  のオーダーとなり、分極条件に左右されずほぼ一定値をとるが、へき開した方鉛鉱表面では皮膜の電気的性質が電流密度によって異なることがわかった。またへき開方鉛鉱表面は研摩方鉛鉱に比べて少量の亜硫酸鉛によって表面被覆が達成されることも確かめられた。熱力学的にはザンセート鉛の生成が優先し、亜硫酸鉛の生成は期待できないと考えられる溶液 ( $1 \times 10^{-3} \text{M KEX}$ ,  $1/30 \text{M Na}_2\text{SO}_3$  混合溶液) 中においても、陽分極によって方鉛鉱表面には結晶性亜硫酸鉛が生成し、ザンセートの存在する条件下においても気泡の接触角が陽分極しない方鉛鉱に比べて低下した。KEX と  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  の混合溶液中で方鉛鉱を陽分極して気泡の接触角を検討し、上記結果とをあわせ考察した結果、亜硫酸イオンの方鉛鉱に対する抑制効果は亜硫酸鉛の生成に帰因するものと結論できた。

## 第5章 方鉛鉱浮選におけるクロム酸イオンの抑制作用に関する電気化学的研究

本章においては、方鉛鉱に対するクロム酸イオンの抑制作用について検討をおこなった。

クロム酸イオンを含む溶液中で方鉛鉱を陽分極すると、第4章の亜硫酸イオンを含む水溶液中におけると同様に、結晶性のクロム酸鉛皮膜の生成することが確認された。熱力学的にはクロム酸鉛の生成が優先しザンセート鉛の生成は期待できないと考えられる溶液中において方鉛鉱を陽分極すると、結晶性のクロム酸鉛の皮膜は認められず気泡の接触角も高かったこと、さらにクロム酸鉛によって方鉛鉱表面を完全被覆するには、亜硫酸鉛皮膜生成に比べて数倍の電流量を要することから考えて、皮膜生成の観点からは亜硫酸イオンの方がクロム酸イオンよりも方鉛鉱表面の親水化には有効であると考えた。

またザンセートとクロム酸イオンが共存する溶液中において方鉛鉱電極を陽分極し、クロム酸鉛皮膜が認められるような表面は親水性であるため、クロム酸イオンの方鉛鉱に対する抑制機構としては、これら皮膜の生成が主な原因であることが明らかになった。

## 第6章 方鉛鉱浮選における抑制皮膜の生成に関する一考察

第4章および第5章の検討結果から、亜硫酸鉛あるいはクロム酸鉛皮膜が方鉛鉱表面に生成することにより方鉛鉱が抑制されることが明らかになったので、本章においてはこれらの抑制皮膜および捕収剤皮膜の方鉛鉱に対する付着性に関して結晶学的観点から考察をおこなった。

方鉛鉱を空気酸化して硫酸鉛の単結晶皮膜を有する試料をクロム酸イオンを含む溶液と接触させ、置換反応によって生成したクロム酸鉛の皮膜は、エピタキシャル成長したものであり、その方位性は方鉛鉱に対する硫酸鉛皮膜と同様であり次のようになった。

第1方向  $(210) \text{PbCrO}_4 // \{001\} \text{PbS}$

第2方向  $[001] \text{PbCrO}_4 // \langle 100 \rangle \text{PbS}$

方鉛鉱電極を用いて陽分極することによってもクロム酸鉛および亜硫酸鉛の単結晶皮膜が生成するが、クロム酸鉛皮膜の場合は置換反応によって生成する皮膜と方鉛鉱表面に対する方位性が同じであった。亜硫酸鉛の結晶構造は不明であるため、亜硫酸鉛単結晶皮膜について論じられないが、クロム酸鉛の場合と同様な方位性を有すると仮定して解析すると、亜硫酸鉛の結晶型は斜方晶系であり  $a = 7.88$ ,  $b = 5.44$ ,  $c = 6.74 \text{ \AA}$  と求まったが、これはASTM X線粉末データとよく一致することがわかった。

さらにこれら皮膜の方鉛鉱表面に対するミスフィットを考慮すると、クロム酸鉛、亜硫酸鉛については比較的小きな値となり、これが抑制皮膜として方鉛鉱表面に安定に付着できる原因であることを考察した。一方捕収剤皮膜であるザンセート鉛の方鉛鉱に対するミスフィットは、抑制皮膜に比べて比較的大きく、したがってエピタキシャル成長ができず、このことがこの皮膜の脱着しやすい原因の一つであることを考察した。

## 第7章 結 論

本章では各章で明らかにされた緒結果を総括した。

以上のように本研究においては、亜硫酸イオンおよびクロム酸イオンの方鉛鉱に対する抑制機構を、方鉛鉱の酸化によって生じた亜硫酸鉛の親水性皮膜の生成にあり、これは方鉛鉱表面に付着できるが、一方方鉛鉱の酸化によって同時に生成すると考えられる捕収剤皮膜は脱着しやすい性質を有し、方鉛鉱表面の疎水化には寄与できないことが主な原因であると結論できた。

## 審 査 結 果 の 要 旨

近年複雑硫化鉛に対する新しい浮選方式が開発されるに伴い、従来あまり考慮されなかった方鉛鉱の抑制が一つの重要な課題になっている。本論文はこのような観点から、実操業において問題となる亜硫酸イオンおよびクロム酸イオンをとりあげ、これらイオンの方鉛鉱浮選における抑制作用を主として電気化学的方法により検討した結果をまとめたもので、全編7章よりなる。

第1章は緒論であり、本研究の目的とその内容を概説している。

第2章では、電気化学的研究の基礎をなす方鉛鉱電極の電極電位、分極特性などを検討し、従来不明確であった方鉛鉱の電位決定反応を明らかにすると共に、次章以下の研究方法に対する基礎を与えている。

第3章では、捕収剤エチルジチオ炭酸カリウム（ザンセート）水溶液中における方鉛鉱の電極電位、分極特性を検討し、反応生成物皮膜のはく離性を見出し、捕収剤の吸着あるいは反応と方鉛鉱表面の疎水性との関係に新しい知見を加えている。

第4章では、亜硫酸イオンを含む水溶液中における方鉛鉱電極の陽分極特性を検討し、電子線回折を併用して方鉛鉱表面に生成する亜硫酸鉛皮膜の生成条件、皮膜厚さ、結晶構造などに詳細な検討を加え、次いで捕収剤の共存する条件下で同様の検討を進め、亜硫酸イオンの方鉛鉱に対する抑制作用は、酸化条件下において方鉛鉱表面に生成する亜硫酸鉛皮膜に起因することを明らかにしている。

第5章は、第4章における同様の方法をクロム酸イオンに適用してその抑制作用を検討したもので、方鉛鉱の抑制には方鉛鉱の酸化が必要条件であり、抑制作用の原因は方鉛鉱表面に生成されるクロム酸鉛皮膜にあることを明らかにした。また、捕収剤および抑制剤の陽極皮膜の生成条件を詳細に検討し、抑制剤皮膜形成に関してはクロム酸イオンより亜硫酸イオンの方が有効であるという新たな知見を得ている。

第6章では、抑制剤および捕収剤皮膜の方鉛鉱表面に対する付着性を結晶学的観点から検討を加え、亜硫酸鉛、クロム酸鉛など抑制剤皮膜の方鉛鉱表面に対する密着性と、捕収剤皮膜であるザンセート鉛のはく離性とが、皮膜結晶と下地結晶とのミスフィットに密接に関係していることを指摘している。

第7章は結論であり、前章までの研究結果を総括したものである。

以上要するに本論文は、亜硫酸イオンおよびクロム酸イオンの方鉛鉱浮選における抑制作用を、従来あまり用いられていない電気化学的方法によって検討し、その原因と機構に関して新たな知見を得たもので、鉱物処理工学上寄与するところ少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。